

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-143571

(43)Date of publication of application : 23.05.2000

(51)Int.CI.

C07C 45/42
C07C 47/21
C11B 9/00
// A61K 7/46

(21)Application number : 10-321700

(71)Applicant : TAKASAGO INTERNATL CORP

(22)Date of filing : 12.11.1998

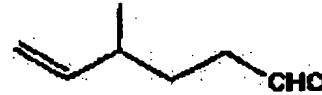
(72)Inventor : FUJIWARA MITSUHIKO
NISHIKAWA TAKENOBU
HORI YASUSHI
HAGIWARA TOSHIMITSU
IWAI HISAO

(54) PRODUCTION OF 4-METHYL-5-HEXEN-1-AL, AND PERFUME COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound, emitting mild perfume but no stimulant odor by a short process at low cost by hydrolyzing a specific diene compound.

SOLUTION: This method hydrolyzes a diene compound shown by formula I (R is a 1-12C phenyl, or acyloxy which may have naphthyl; and wavy line is a mixture of cis and trans compounds), e.g. 4-methyl-1,5-hexadien-1-yl acetate), to produce 4-methyl-5-hexen-1-al. The diene compound shown by formula I is easily produced by reacting isoprene with a vinyl carboxylate compound in the presence of a ruthenium catalyst. The compound shown by formula II is highly diffusive, emitting strong, fresh, green, fruity perfume, and commonly useful as a blending stock for green apple, kiwi and the like and also useful for making fruit perfumes more effective. It is preferable to include the compound shown by formula II, when blended with a fruit perfume, at 10 ppm to 10 wt.%, based on the whole composition.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-143571

(P 2 0 0 0 - 1 4 3 5 7 1 A)

(43) 公開日 平成12年5月23日 (2000.5.23)

(51) Int.CI.	識別記号	F I	テマコード (参考)
C07C 45/42		C07C 45/42	4H006
47/21		47/21	4H059
C11B 9/00		C11B 9/00	J
// A61K 7/46	345	A61K 7/46	345

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-321700
 (22) 出願日 平成10年11月12日 (1998.11.12)

(71) 出願人 000169466
 高砂香料工業株式会社
 東京都大田区蒲田五丁目37番1号
 (72) 発明者 藤原 光彦
 神奈川県平塚市西八幡一丁目4番11号 高
 砂香料工業株式会社総合研究所内
 (72) 発明者 西川 武伸
 神奈川県平塚市西八幡一丁目4番11号 高
 砂香料工業株式会社総合研究所内
 (74) 代理人 100095968
 弁理士 坂口 啓子 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 4-メチル-5-ヘキセン-1-アールの製造方法、及びそれを含有する香料組成物

(57) 【要約】

【課題】 マイルドな香気成分の安価な製造方法および
 そのような香料組成物を提供すること

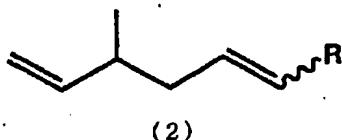
【解決手段】 拡散性に富み、刺激臭が少なく、強い新
 鮮なグリーンフルーティー様香気を有する 4-メチル-5
 -ヘキセン-1-アールをアシロキシ 4-メチル-1,5-ヘ
 キサジエニルの加水分解により安価に製造し、芳香剤、
 各種香粧品、保健衛生材料、その他の広い分野の香気成
 分として有効に使用する。

1

【特許請求の範囲】

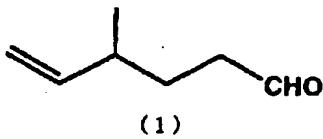
【請求項1】 下記一般式(2)

【化1】



(式中Rは、炭素数1乃至12のフェニル基、ナフチル基を有していても良いアシロキシ基である。波線はシス体、トランス体の混合を示す。)で表されるジエン化合物を加水分解することによって得られる一般式(1)

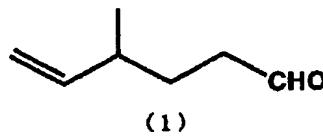
【化2】



で表される4-メチル-5-ヘキセン-1-アールの製造方法。

【請求項2】 下記一般式(1)

【化3】



で表される4-メチル-5-ヘキセン-1-アールを含有する香料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は香料素材として有用な4-メチル-5-ヘキセン-1-アールの製造方法、及びそれを含有する香料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】化合物の香気は少しの構造の違いによって全く相違し、また、その有する性質、例えば保留性、揮散性等が変化するのが一般的である。従って、種々の化合物を合成しその香気を検討することは、新しい香料を得るために極めて重要なことである。従来より脂肪族アルデヒド類は香料素材として有用であり多くのアルデヒド類が製造され実際に使用されている(印藤元一著、合成香料(化学と商品知識)、化学工業日報社1996年)。4-メチル-5-ヘキセン-1-アールに関してはJ. Org. Chem. 42巻、3622頁、(1977)にシトロネラールからの製造方法が報告されているが、工程数が多く製造原価が高いものであった。また、4-メチル-5-ヘキセン-1-アールの香気特性について何ら記載はない。香料組成物としての使用についてこれまでに報告例はない。4-メチル-5-ヘキセン-1-アールの類似化合物であるシス-3

10

20

30

40

50

2

-ヘキセナールは非常に高価であり、トランス-2-ヘキセナールは強い刺激臭がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明においては、刺激臭がなく、マイルドな香氣を有する化合物を短い工程で、かつ安価に製造できる製造方法およびそのような香料組成物を提供することを課題とする。

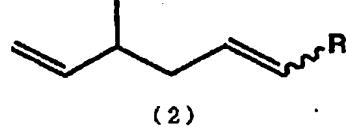
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、下記式(2)の化合物を加水分解することにより容易に、かつ安価に下記式(1)の4-メチル-5-ヘキセン-1-アールが得られることを見いだした。さらに、4-メチル-5-ヘキセン-1-アールの香気を検討したところ、このアルデヒドが拡散性に富み、強い新鮮なグリーンフルーティー様香氣を有し、類似した香気化合物であるシス-3-ヘキセナール、トランス-2-ヘキセナールと比較して、刺激臭が少なく、フルーティーでマイルドであることを見いだし、本発明を完成した。

【0005】すなわち本発明は、(1)下記一般式

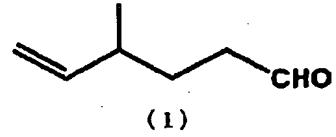
(2)

【化4】



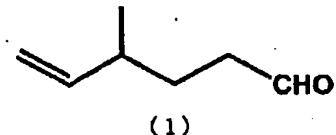
(式中Rは、炭素数1乃至12のフェニル基、ナフチル基を有していても良いアシロキシ基である。波線はシス体、トランス体の混合を示す。)で表されるジエン化合物を加水分解することによって得られる一般式(1)

【化5】



で表される4-メチル-5-ヘキセン-1-アールの製造方法、(2)下記一般式(1)

【化6】



で表される4-メチル-5-ヘキセン-1-アールを含有する香料組成物を提供するものである。

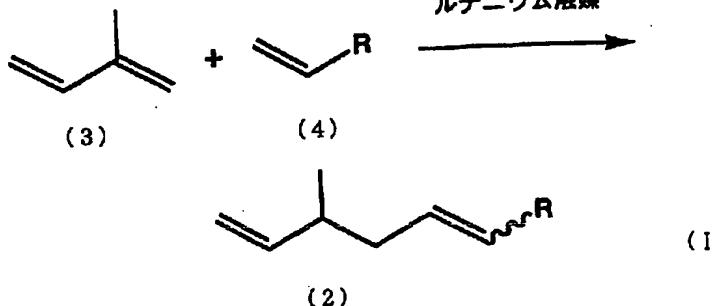
【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の出発原料である一般式(2)のジエン化合物

3

は以下の反応式(1)に示したようにルテニウム触媒存
在下、イソプレン(3)とカルボン酸ビニル化合物
(4)(式中、Rはジエン化合物(2)のRと同義であ



4

る)から容易に合成できる。

【0007】

【化7】

ルテニウム触媒

【0008】上記式(4)のカルボン酸ビニル化合物(4)において、Rは、炭素数1乃至12のフェニル基、ナフチル基を有していても良いアシロキシ基である。炭素数1乃至12の(フェニル基、ナフチル基を有していても良い)、アシロキシ基の例としては、ホルミルオキシ、アセトキシ、プロパノイルオキシ、ブタノイルオキシ、ピバロイルオキシ、ペントノイルオキシ、フェニルアセトキシ、アセトアセトキシ、ベンゾイルオキシ、ナフトイルオキシ等を例示することができる。好ましい具体例としてのカルボン酸ビニル化合物としては酢酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリリン酸ビニル、安息香酸ビニルなどが挙げられる。

【0009】本発明の出発原料であるジエン化合物(2)において、Rは、炭素数1乃至12のフェニル基、ナフチル基を有していても良いアシロキシ基である。炭素数1乃至12の(フェニル基、ナフチル基を有していても良い)、アシロキシ基の例としては、ホルミルオキシ、アセトキシ、プロパノイルオキシ、ブタノイルオキシ、ピバロイルオキシ、ペントノイルオキシ、フェニルアセトキシ、アセトアセトキシ、ベンゾイルオキシ、ナフトイルオキシ等を例示することができる。

【0010】ジエン化合物(2)の好ましい具体例としては、4-メチル-1,5-ヘキサジエン-1-イルアセテート、4-メチル-1,5-ヘキサジエン-1-イルブタノエート、4-メチル-1,5-ヘキサジエン-1-イルビバレート、4-メチル-1,5-ヘキサジエン-1-イルベンゾエートなどが挙げられる。

【0011】イソプレンとカルボン酸ビニル化合物との共二量化反応によりジエン化合物(2)を合成するために用いられるルテニウム触媒としては、下記一般式

(5)

【化8】

20

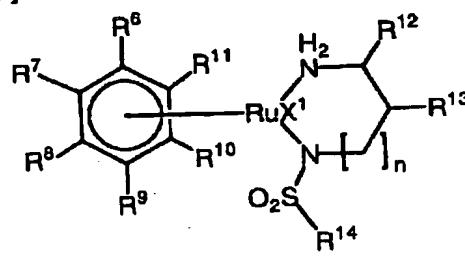
30

40

(式中、R¹、R²、R³、R⁴及びR⁵は、同一であっても異なっていてもよく、さらに、R¹、R²、R³、R⁴及びR⁵の中で隣接する任意の二つの炭素原子が結合し5員環或いは6員環を形成していてもよい水素原子、炭素数1乃至4の低級アルキル基であり；Wは、1,3-ブタジエン、イソプレン、ミルセン、1,5-シクロオクタジエン、ノルボナジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ハロゲン原子であり；X¹はハロゲン原子である。)で表される触媒が好ましく用いられる。

【0012】或いは下記一般式(6)

【化9】



(式中、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰及びR¹¹は、同一であっても異なっていてもよく、さらに、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰の中で隣接する任意の二つの炭素原子が結合し5員環或いは6員環を形成していてもよい、水素原子、炭素数1乃至4の低級アルキル基であり；X¹はハロゲン原子であり；R¹¹及びR¹²は、水素原子、炭素数1乃至4の低級アルキル基、炭素数5乃至7のシクロアルキル基、又は炭素数1乃至4の低級アルキル基、ハロゲン原子が置換していてもよい

50

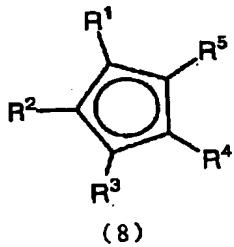
フェニル基、炭素数1乃至4の低級アルキル基、ハロゲン原子が置換していてもよいナフチル基、炭素数1乃至4の低級アルキル基、ハロゲン原子が置換していてもよいベンジル基、更にR¹とR^{1'}が一緒になった炭素数3乃至6のアルキレン基であり；R¹は、水素原子、炭素数1乃至4の低級アルキル基、炭素数5乃至7のシクロアルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、又は炭素数1乃至4の低級アルキル基、ハロゲン原子が置換していてもよいフェニル基、炭素数1乃至4の低級アルキル基、ハロゲン原子が置換していてもよいナフチル基であり；nは0乃至1である。)で表されるルテニウム化合物と、下記一般式(7)

【化10】M(X¹)_a... (7)

(式中、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、銀、アルミニウム、ランタン、サマリウム等のモノ、ジまたはトリカチオン類であり；X¹は、Cl⁻¹、BF₄⁻¹、PF₆⁻¹、BPh₄⁻¹(Phはフェニル基を表す。)、CF₃SO₂O⁻¹、CH₃SO₂O⁻¹、C₆H₅SO₂O⁻¹、4-CH₃C₆H₄SO₂O⁻¹、4-C₁C₆H₄SO₂O⁻¹等のアニオン類であり；Mがモノカチオンの場合はaは1であり、Mがジカチオンの場合はaは2であり、Mがトリカチオンの場合はaは3である。)で表される塩類とを混合して形成されるルテニウム触媒が好ましい。

【0013】本反応に用いられるルテニウム触媒における一般式(5)において、配位子の一つは下記一般式(8)

【化11】



(式中、R¹、R²、R³、R⁴及びR⁵は、同一であっても異なっていてもよく、さらにR¹、R²、R³、R⁴及びR⁵の中で隣接する任意の二つの炭素原子が結合し5員環或いは6員環を形成していてもよい水素原子、炭素数1乃至4の低級アルキル基である。)で表される配位子である。

【0014】上記配位子(8)において、R¹、R²、R³、R⁴及びR⁵の具体例としては、水素原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル等の炭素数1乃至4の低級アルキル基などが挙げられる。好ましい具体例としての配位子(8)としては、シクロペントジエニル、テトラメチルシクロペントジエニル、ペントメチルシクロペントジエニル、インデニルなどが挙げられる。

【0015】Wは、1,3-ブタジエン、イソブレン、ミル

10

20

30

40

50

セン、1,5-シクロオクタジエン、ノルボナジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ハロゲン原子(ハロゲン原子の例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等である。)である。X'はハロゲン原子であり、ハロゲン原子の例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等である。

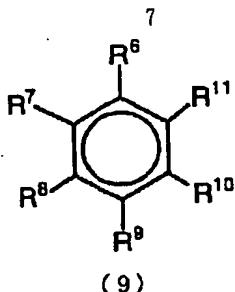
【0016】一般式(5)のルテニウム化合物の具体例としては、例えば以下のものを挙げができる。なお、下記ηⁿは配位電子数がmであることを意味する。具体的には、η⁶は配位電子数が6であることを意味する。

【0017】(η⁵-シクロペントジエニル)二塩化ルテニウム(III)、(η⁵-シクロペントジエニル)二臭化ルテニウム(III)、(η⁵-シクロペントジエニル)(η⁴-1,3-ブタジエン)塩化ルテニウム(II)、(η⁵-シクロペントジエニル)(η⁴-イソブレン)塩化ルテニウム(II)、(η⁵-シクロペントジエニル)(η⁴-ミルセン)塩化ルテニウム(II)、(η⁵-シクロペントジエニル)(η⁴-1,5-シクロオクタジエン)塩化ルテニウム(II)、(η⁵-シクロペントジエニル)(η⁴-ノルボナジエン)塩化ルテニウム(II)、(η⁵-シクロペントジエニル)(η⁴-2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン)塩化ルテニウム(II)、(η⁵-ペントメチルシクロペントジエニル)二塩化ルテニウム(III)、(η⁵-ペントメチルシクロペントジエニル)(η⁴-1,3-ブタジエン)塩化ルテニウム(II)、(η⁵-ペントメチルシクロペントジエニル)(η⁴-イソブレン)塩化ルテニウム(II)、(η⁵-ペントメチルシクロペントジエニル)(η⁴-ミルセン)塩化ルテニウム(II)、(η⁵-ペントメチルシクロペントジエニル)(η⁴-1,5-シクロオクタジエン)塩化ルテニウム(II)、(η⁵-ペントメチルシクロペントジエニル)(η⁴-ノルボナジエン)塩化ルテニウム(II)、(η⁵-ペントメチルシクロペントジエニル)(η⁴-2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン)塩化ルテニウム(II)

【0018】一般式(5)のルテニウム化合物を製造するには、文献(K. Masudaら、Organometallics、1993年、12巻、2221頁、及び日本化学会編「第4版 実験化学講座」第18巻、有機金属錯体、1991年、丸善、269頁)の方法及びそれに準ずる方法により製造することができる。

【0019】本反応に用いられるルテニウム化合物における一般式(6)において、配位子の一つは下記一般式(9)

【化12】

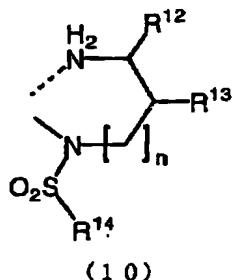


(式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、同一であっても異なっててもよく、さらに、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} の中で隣接する任意の二つの炭素原子が結合し5員環或いは6員環を形成していてよい、水素原子、炭素数1乃至4の低級アルキル基である。)で表される配位子である。

【0020】上記配位子(9)において、 $R^{\prime \prime}$ 、 R' 、
 R^1 、 R^0 、 R^{10} 及び R^{11} の具体例としては、水素原
 子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチ
 ル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル等の低級ア
 ルキル基などがあげられる。好ましい具体例としての配
 位子(9)は、ベンゼン、p-シメン、メシチレン、ヘキ
 サメチルベンゼン等が挙げられる。

【0021】また、一般式(6)において、配位子の一つは下記一般式(10)

【化 1 3】



(式中、 R^{12} 及び R^{13} は、水素原子、炭素数 1 乃至 4 の低級アルキル基、炭素数 5 乃至 7 のシクロアルキル基、又は炭素数 1 乃至 4 の低級アルキル基、ハロゲン原子が置換していてもよいフェニル基、炭素数 1 乃至 4 の低級アルキル基、ハロゲン原子が置換していてもよいナフチル基、炭素数 1 乃至 4 の低級アルキル基、ハロゲン原子が置換していてもよいベンジル基、更に R^{14} と R^{15} とが一緒になった炭素数 3 乃至 6 のアルキレン基であり； R^{14} は、水素原子、炭素数 1 乃至 4 の低級アルキル基、炭素数 5 乃至 7 のシクロアルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、又は炭素数 1 乃至 4 の低級アルキル基、ハロゲン原子が置換していてもよいフェニル基、炭素数 1 乃至 4 の低級アルキル基、ハロゲン原子が置換していてもよいナフチル基であり； n は 0 乃至 1 である。) で表される配位子である。

【0022】上記配位子(10)において、 R^{+1} 及び R^{-1} の具体例としては、水素原子、炭素数1乃至4の低級

アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル等）、炭素数5乃至7のシクロアルキル基（例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル等である。）、又は炭素数1乃至4の低級アルキル基

(例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル等)、ハロゲン原子が置換していてもよいフェニル基(ハロゲン原子の例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等)、炭素数1乃至4の低級アルキル基、ハロゲン原子が置換していてもよいナフチル基、炭素数1乃至4の低級アルキル基、ハロゲン原子が置換していてもよいベンジル基、更にR¹²とR¹³とが一緒になって炭素数3乃至6のアルキレン基を形成していてもよい(例えば、1,3-プロピレン、1,4-ブチレン、1,5-ベンチレン、1,6-ヘキサレン等)等が挙げられる。

【0023】 R' の具体例としては、水素原子、炭素数1乃至4の低級アルキル基、炭素数5乃至7のシクロアルキル基、ハロゲン化低級アルキル基（例えは、トリフルオロメチル、トリクロロメチル等）、又は炭素数1乃至4の低級アルキル基、ハロゲン原子が置換していてよいフェニル基、炭素数1乃至4の低級アルキル基、ハロゲン原子が置換していてよいナフチル基等が挙げられる。

【0024】好ましい配位子（10）の具体例としては、N-2-アミノエチル-メタンスルホンアミド、N-2-アミノエチル-ベンゼンスルホンアミド、N-2-アミノエチル-p-トルエンスルホンアミド、N-2-アミノエチル-トリフルオロメタンスルホンアミド、N-2-アミノエチル-トリクロロメタンスルホンアミド、N-3-アミノプロピル-メタンスルホンアミド、N-3-アミノプロピル-p-トルエンスルホンアミド、N-3-アミノプロピル-トリフルオロメタンスルホンアミド、N-3-アミノプロピル-トリクロロメタンスルホンアミド、N-2-アミノ-1,2-ジメチルエチル-メタンスルホンアミド、N-2-アミノ-1,2-ジメチルエチル-ベンゼンスルホンアミド、N-2-アミノ-1,2-ジメチルエチル-p-トルエンスルホンアミド、N-2-アミノ-1,2-ジメチルエチル-トリフルオロメタンスルホンアミド、N-2-アミノ-1,2-ジメチルエチル-トリクロロメタンスルホンアミド、N-2-アミノ-1,2-ジフェニルエチル-メタンスルホンアミド、N-2-アミノ-1,2-ジフェニルエチル-ベンゼンスルホンアミド、N-2-アミノ-1,2-ジフェニルエチル-p-トルエンスルホンアミド、N-2-アミノ-1,2-ジフェニルエチル-トリフルオロメタンスルホンアミド、N-2-アミノ-1,2-ジフェニルエチル-トリクロロメタンスルホンアミド、N-2-アミノ-1,2-シクロヘキシリルアミン、2-ベンゼンスルホニルアミノ-シクロヘキシリルアミン、2-p-トルエンスルホニルアミノ-シクロヘキシリルアミン、2-トリフルオロメタンスルホニルアミノ-シクロヘキシリルアミン、2-ト

ルホニルアミノ- シクロヘキシリアルアミン、2-トリクロロメタンスルホニルアミノ- シクロヘキシリアルアミン等を挙げることができる。

【0025】一般式(7)においてMはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、銀、アルミニウム、ランタン、サマリウム等のモノ、ジまたはトリカチオン類であり具体例としては、Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、NH₄⁺、Ag⁺、Al³⁺、La³⁺、Sm³⁺等が挙げられる。X²⁻はアニオン類であり具体例としては、ClO₄⁻¹、BF₄⁻¹、PF₆⁻¹、BPh₄⁻¹(Phはフェニル基を表す。)、CF₃SO₂O⁻¹、CH₃SO₂O⁻¹、C₆H₅SO₂O⁻¹、4-CH₃C₆H₄SO₂O⁻¹、4-CIC₆H₄SO₂O⁻¹等を挙げることができる。

【0026】一般式(7)のルテニウム化合物の具体例としては、例えば以下のものを挙げることができる。なお、下記η⁶は配位電子数がmであることを意味する。具体的には、η⁶は配位電子数が6であることを意味する。(N-2-アミノエチル-p-トルエンスルホニアミド)(η⁶-ベンゼン) 塩化ルテニウム(II)、(N-2-アミノエチル-p-トルエンスルホニアミド)(η⁶-p-シメン) 塩化ルテニウム(II)、(N-2-アミノエチル-p-トルエンスルホニアミド)(η⁶-メチレン) 塩化ルテニウム(I) (N-2-アミノエチル-p-トルエンスルホニアミド)(η⁶-ベンゼン) 臭化ルテニウム(II)、(N-2-アミノエチル-p-トルエンスルホニアミド)(η⁶-p-シメン) 臭化ルテニウム(II)、(N-2-アミノエチル-p-トルエンスルホニアミド)(η⁶-メチレン) 臭化ルテニウム(I)

【0027】一般式(6)のルテニウム化合物を製造するには、既知の方法(例えば、W097/20789などが例示される。)及びそれに準ずる方法により製造することができる。

【0028】イソブレン(3)とカルボン酸ビニル化合物(4)との共二量化反応に用いられる溶媒としては、反応に関与しない不活性な溶媒であればよく、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルイミダゾリジン、N-メチルピロリドン等のアミド類などの親水性溶媒或いはそれらの混合溶媒を好適に用いることができる。好ましくは、メタノール、エタノール、含水エタノール等が例示される。溶媒の使用量は、イソブレン1重量部に対し、通常0.1～25倍容量、好ましくは0.8～3倍容量である。

【0029】共二量化反応において、カルボン酸ビニル化合物(4)は、イソブレン1当量に対し、通常0.05～50当量、好ましくは0.1～10当量である。共二量化反応において、用いられるルテニウム化合物の量は、イソブレンに対して、0.001～50モル%程度であり、好ましくは0.08～10モル%程度である。更に反応は、通常0～200℃程度の温度、好ましくは、70～120℃程度の温度

で、通常1時間から72時間程度、好ましくは、5時間から24時間程度で反応させることにより、終了するが、これらの条件は使用される反応物質やルテニウム化合物などの量により適宜変更しうる。本反応は通常窒素ガスあるいはアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で進行させるが、出発物質のガス雰囲気下にて反応させても良い。

【0030】このようにして得られたジエン化合物

(2)において、二重結合はシス体、トランス体或いはシス体とトランス体の混合物のいずれの場合でもよく、好ましくは、シス体である。

【0031】本発明における4-メチル-5-ヘキセン-1-アール(1)はジエン化合物(2)を加水分解することにより容易に得られる。具体的な加水分解の方法としては、ジエン化合物(2)を硫酸水、塩酸水及び/又は酢酸水溶液中で加熱攪拌するか、又は、ジエン化合物

(2)を水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液中で必要に応じて加熱する方法がある。

【0032】本発明に係る一般式(1)の4-メチル-5-ヘキセン-1-アールは、後記試験例に示すように、拡散性に富み、強い新鮮なグリーンフルーティー様香氣を有し、類似した香気化合物であるシス-3-ヘキセナール、トランス-2-ヘキセナールと比較して、刺激臭が少なく、フルーティーでマイルドであることからグリーンアップル、キウイ、アップル等の調合用原料をはじめフルーティータイプ、フローラルグリーンタイプなど汎用的に使用でき、果実用香気のアクセント付けにも使用できる。

【0033】従って、これを含有する本発明香料組成物はこのものの香気成分として含有する芳香剤類、各種香粧品類、保健衛生材料、その他を提供することができる。すなわち、防臭剤、室内芳香剤等の芳香剤類；石鹼、シャンプー、リンス等の清浄用化粧品、染毛料、養毛料等の頭髪用化粧品、クリーム、化粧水、オーデコロン、パック等の基礎化粧品、おしろい、ファンデーション、ほお紅等のメーカーアップ化粧品、香水等の芳香化粧品、日焼け、日焼け止め化粧品、口紅、リップクリーム等の口唇化粧品、歯磨き、マウスウォッシュ等の口腔化粧品、浴用化粧品等の各種化粧品類；消毒剤、殺虫剤等の保健衛生材料；その他漂白剤、ソフトナー、食器用洗剤等にその香気を賦与できる適当量を配合し、それらの商品価値を高めることができる。

【0034】本発明の香料組成物への4-メチル-5-ヘキセン-1-アールの配合量は、目的に応じて適宜決定すればよく、特に限定されないが、通常全体の10ppm～10重量%が好ましい。また、本発明香料組成物にはその目的に応じた種々の調合香料や調香用基剤を適宜配合できるものである。

【0035】

【実施例】以下、本発明を比較例および実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定され

るものでなく、また本発明の範囲を逸脱しない範囲で変化させてもよい。なお、実施例中、各種測定は下記によった。

[0036] 1. 生成物の化学純度の測定は、ガスクロマトグラフィー法(GLC)により行った。条件は以下に述べる通りである。

使用分析機器：ヒューレットパッカード社製HP5890シリーズIIガスクロマトグラフ
カラム：Neutrabond-1 (0.25mm×30m)

検出器：FID

2. 生成物の同定は¹H-NMRスペクトルにより、既知文献との比較により行った。

¹H-NMR: Varian社製 GEMINI2000 (¹H, 200MHz)

[0037] [参考例1]

(η⁵-ペンタメチルシクロペンタジエニル)(η⁵-イソブレン) 塩化ルテニウム(II)の合成

(η⁵-ペンタメチルシクロペンタジエニル) 二塩化ルテニウムダイマー(II) (200mg, モノマーとして0.65mmol) と亜鉛末(42mg)をメタノール 20ml に懸濁し、アルゴン雰囲気下、水浴にて冷却する。ここでイソブレン 2 mlを加え、更に亜鉛 42mg を加える。反応混合物は一時間冰冷のまま攪拌し、濾過、濃縮することにより、(η⁵-ペンタメチルシクロペンタジエニル)(η⁵-イソブレン) 塩化ルテニウム(II)を75mg (収率34%)を得た。各種スペクトルデータは文献値と一致した。

[0038] [参考例2]

4-メチル-1, 5-ヘキサジエン-1- イルアセテートの合成

参考例1で得た(η⁵-ペンタメチルシクロペンタジエニル)(η⁵-イソブレン) 塩化ルテニウム(II) (6.5 mg, 0.02 mmol)、イソブレン(5 ml, 50 mmol)、酢酸ビニル(5 ml, 54 mmol)、メタノール(5 ml)をアルゴン雰囲気下、80°Cにて15時間加熱攪拌した。反応液を蒸留すると、未反応のイソブレンと酢酸ビニルに統いて、1.07 g (収率14% : イソブレン基準) の共二量体(酢酸4-メチルヘキサ-1,5-ジエン-1-イル)が得られた。ポリマーなど蒸留残査は見られず、反応は選択的に進行していた(純度91%、位置異性体4%、ジエン同士の環化二量体5%)。

[0039] 沸点: 80~100 °C / 10mmHg

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃): δ 1.01 (3H, d, J=6.6Hz), 2.14 (3H, s), 2.0~2.4 (3H, m), 4.8~5.1 (3H, m), 5.74 (1H, ddd, J=6.8, 10.2, 17.2Hz), 7.38 (1H, dm, J=6.6Hz)

ガスクロマトグラフィー分析: カラム: NB-1 (ジーエルサイエンス社製)、測定温度: 60 °C~160 °C (5°C/分で昇温)、リテンションタイム = 15.2 分 (製品), 16.2 分 (異性体)。

[0040] [参考例3]

4-メチル-1, 5-ヘキサジエン-1- イルアセテートの合成
特願平10-240413号明細書の参考例3で得た(N

-2- アミノエチル-p-トルエンスルホンアミド) (η⁵-ベンゼン) 塩化ルテニウム(II) (16.5mg, 0.038 mmol) と銀トリフレート(9 mg, 0.035 mmol)をメタノール 2.5 ml、イソブレン(2 ml, 20 mmol)、酢酸ビニル(2 ml, 2 mmol)を仕込み、アルゴン雰囲気下100 °Cにて13時間加熱攪拌した。反応液を水にあけ、分離した有機層をガスクロマトグラフィーにて分析した。その結果、有機層は酢酸4-メチルヘキサ-1,5-ジエン-1-イル70%、位置異性体25%、ジエン同士の環化二量体5%という組成であった。

[0041] [参考例4]

4-メチル-1, 5-ヘキサジエン-1- イルアセテートの合成

参考例1で用いたと同じ(η⁵-ペンタメチルシクロヘキサジエニル)(η⁵-イソブレン) 塩化ルテニウム(II) (11.8 mg, 0.035 mmol)、イソブレン(1 ml, 10 mmol)、ビバリン酸ビニル(1 ml, 6.7 mmol)、メタノール(2 ml)をアルゴン雰囲気下、100 °Cにて12時間加熱攪拌した。反応液を水で薄め、有機層を濃縮・蒸留することにより生成物を1.1g (84%) の収率で得た。ポリマーなど蒸留残査は見られず、反応は選択的に進行していた(純度94.6%、位置異性体4.7%、ジエン同士の環化二量体1%未満)。

[0042] 沸点: 110 °C / 10mmHg

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃): δ 1.01 (3H, d, J=6.4Hz), 1.25 (9H, s), 2.0~2.4 (3H, m), 4.8~5.0 (1H, m), 4.93 (1H, dm, J=10.4 Hz), 4.98 (1H, dm, J=17.2 Hz), 5.75 (1H, ddd, J=6.8, 10.4, 17.2 Hz), 7.04 (1H, dm, J=6.4 Hz)

ガスクロマトグラフィー分析: カラム: NB-1 (ジーエルサイエンス社製)、測定温度: 60 °C~160 °C (5°C/分で昇温)、リテンションタイム = 15.2 分 (製品), 16.2 分 (異性体)。

[0043] [実施例1]

4-メチル-5-ヘキセン-1- アールの合成

4-メチル-1,5-ヘキサジエン-1-イルアセテート(8.8g, 57 mmol)をメタノール(50 ml)に溶解し、20% 硫酸(10 ml)を加え、室温にて16時間攪拌した。このものを飽和重曹水溶液に慎重にあけ、エーテル抽出した。抽出液を濃縮し、ここに酢酸水(酢酸10 ml に水20 ml を混ぜたもの)を加え、100 °Cにて2 時間加熱攪拌し、加水分解を完結させた。反応混合物は、慎重に重曹水溶液にあけ、エーテル抽出し、エーテル層を飽和重曹水溶液、水、饱和食塩水の順に1 回ずつ洗浄の後、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した。この物を濃縮、蒸留することにより、4.2g (66%) の目的物を得た。

[0044] ¹H-NMR (200MHz, CCl₄): δ 1.02 (3H, d, J=6 Hz), 1.10 (s, 9H), 1.5 (2H, m), 2.2 (3H, m), 4.8~5.0 (2H, m), 5.4~5.8 (1H, m), 7.5 (1H, t, J=4 Hz)

このものは拡散性に富み、強い新鮮なグリーンフルーテ

イー様香氣を有する無色透明の液体であった。

【実施例 2】

<u>アップルタイプ調合香料の調製</u>		<u>重量比</u>
γ-ウンデカラクトン		60
L-シトロネラール		65
1、1-ジメチル-2- フェニルエチルアセテート	220	
エチルヘプトエート		6
シス-3- ヘキセン-1- オール	25	
シス-3- ヘキセニルアセテート	5	
トランス-2- ヘキセニルアセテート	16	
ヘキシリアルアセテート	180	
ヒドロトロバアルデヒド (2-フェニルプロパナール)	3	
α-ヨノン	30	
イソアミルブチレート	110	
メチル 2-メチルブチレート	70	
エチレンブラシレート	110	
		900

【0046】上記調合香料 900部に実施例 1 で製造した 4-メチル-5- ヘキセン-1- アールを100部加えることによりフレッシュなグリーンフルーティー感を持ったアップルタイプ調合香料が得られた。本発明化合物の4-メチル-5- ヘキセン-1- アール 100部のかえて、類似した香気化合物であるシス-3- ヘキセナールを使用し香料組成物を調製した。この両者について、5 人のパネラーによ

【実施例 3】

<u>ハーバルグリーンタイプ調合香料の調製</u>		<u>重量比</u>
アリル アミル グリコレート		30
アルモアズオイル		80
バジルオイル	100	
β-ダマスク	10	
エストラゴンオイル	40	
ガルバナムオイル	30	
1,3-ベンゾジオキシ-5- イル 2-メチルプロパナール	150	
シス-3- ヘキセン-1- オール	40	
リナロール	370	
ジメチル テトラヒドロベンズアルデヒド	100	
		950

【0048】上記調合香料 950部に実施例 1 で製造した 4-メチル-5- ヘキセン-1- アールを50部加えることによりグリーン感を持ったハーバルグリーンタイプ調合香料が得られた。4-メチル-5- ヘキセン-1- アール50部のかえて、類似した香気成分であるトランス-2- ヘキセナールを使用し香料組成物を調製した。この両者について、10人のパネラーにより嗜好性の試験を行った結果、9 人が比較的刺激臭のないマイルドでハーバルグリーンな香気をもつものとして4-メチル-5- ヘキセン-1-アールを添加した方を好み、バランスのとれた男性化粧品用として好適である香料組成物と評価した。

【0049】

り嗜好性の試験を行った結果、全員一致して4-メチル-5- ヘキセン-1- アールを添加した方を好み、比較的刺激臭のないマイルドでフルーティーな香気のバランスのとれたシャンプー用として好適である香料組成物と評価した。

【0047】

20

40

【発明の効果】本発明により、高純度の4-メチル-5- ヘキセン-1- アールを簡単な方法で安価に製造することができる。この化合物は拡散性に富み、強い新鮮なグリーンフルーティー様香氣を有し、類似した香気化合物であるシス-3- ヘキセナール、トランス-2- ヘキセナールと比較して、刺激臭が少なく、フルーティーでマイルドであることからグリーンアップル、キウイ、アップル等の調合用原料をはじめフルーティータイプ、フローラルグリーンタイプなど汎用的に使用でき、果実用香気のアクセント付けにも使用できる。従って、これを含有する本発明香料組成物は芳香剤、各種香粧品、保健衛生材料、その他の広い分野に有効に使用できるものである。

フロントページの続き

(72) 発明者 堀 容嗣
神奈川県平塚市西八幡一丁目 4 番11号 高
砂香料工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 萩原 利光
神奈川県平塚市西八幡一丁目 4 番11号 高
砂香料工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 岩井 久夫
神奈川県平塚市西八幡一丁目 4 番11号 高
砂香料工業株式会社総合研究所内

F ターム(参考) 4H006 AA02 AA03 AB14 AC45 BE60
4H059 BA19 BB03 DA09 EA31 EA35